

西南大学

2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

学科、专业:

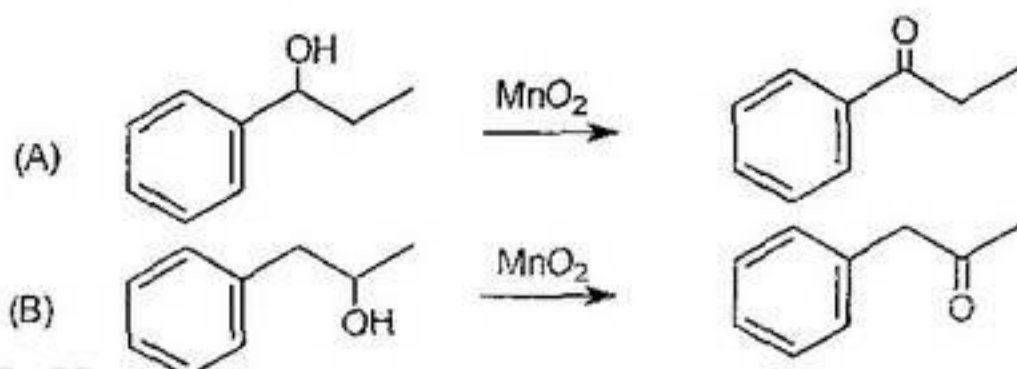
研究方向: 无机化学 分析化学
有机化学 物理化学

试题名称: 有机化学与物理化学 试题编号: 491

(答题一律做在答题纸上, 并注明题目序号, 否则答题无效。)

一. 简答题 (15 分)

(1) 下列醇用二氧化锰氧化:

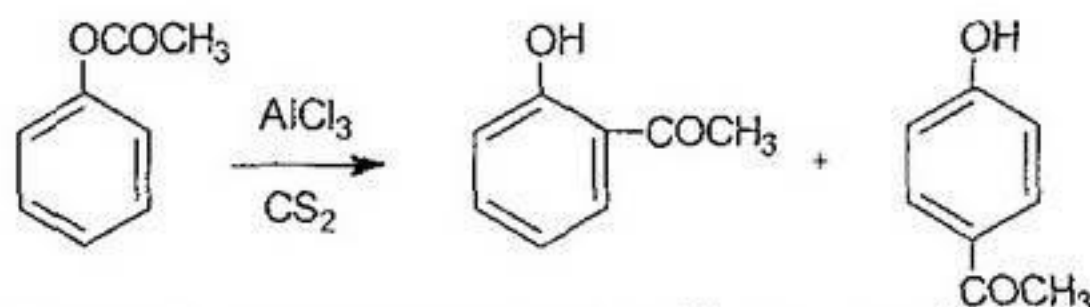


请判断 (A) 和 (B) 哪一个反应速度更快? 解释原因。(4 分)

(2) 在化合物 (A) 和 (B) 的椅式构象中, 化合物 (A) 中的 -OH 在 e 键上, 而化合物 (B) 中的 -OH 却处在 a 键上, 为什么? (4 分)



(3) 醋酸苯酯在 AlCl_3 存在下进行 Fries 重排变成邻或对羟基苯乙酮:

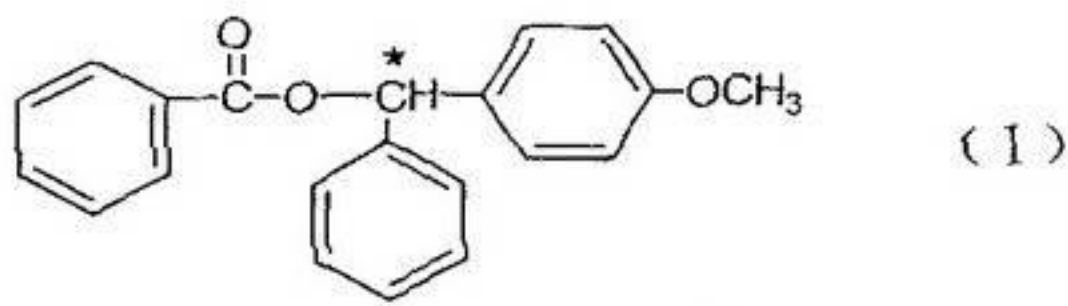


请问 (A) 这两个产物能否用水蒸汽蒸馏分离? 为什么? (3 分)

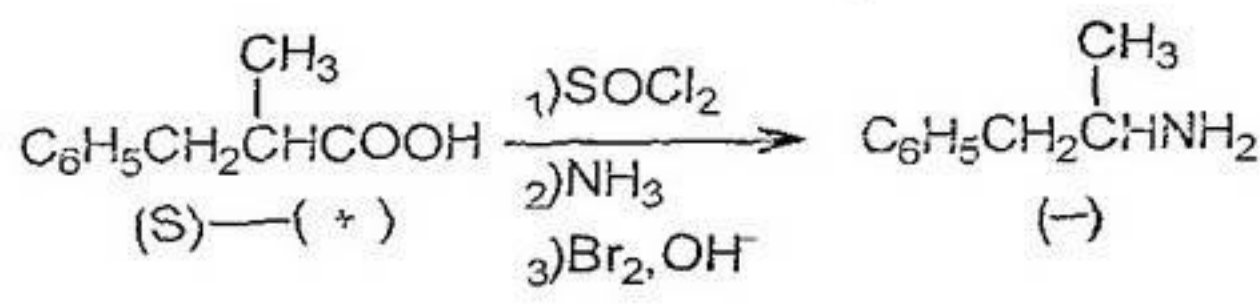
(B) 为什么在低温时 (25°C) 以生成对位异构体为主, 高温时 (165°C) 以生成邻位 (4 分)。

二. 推测下列反应可能的反应机理。(20 分)

(1) 光学活性物质 (I) 在酸存在下水解, 生成的醇是外消旋混合物。请用反应机理加以解释。



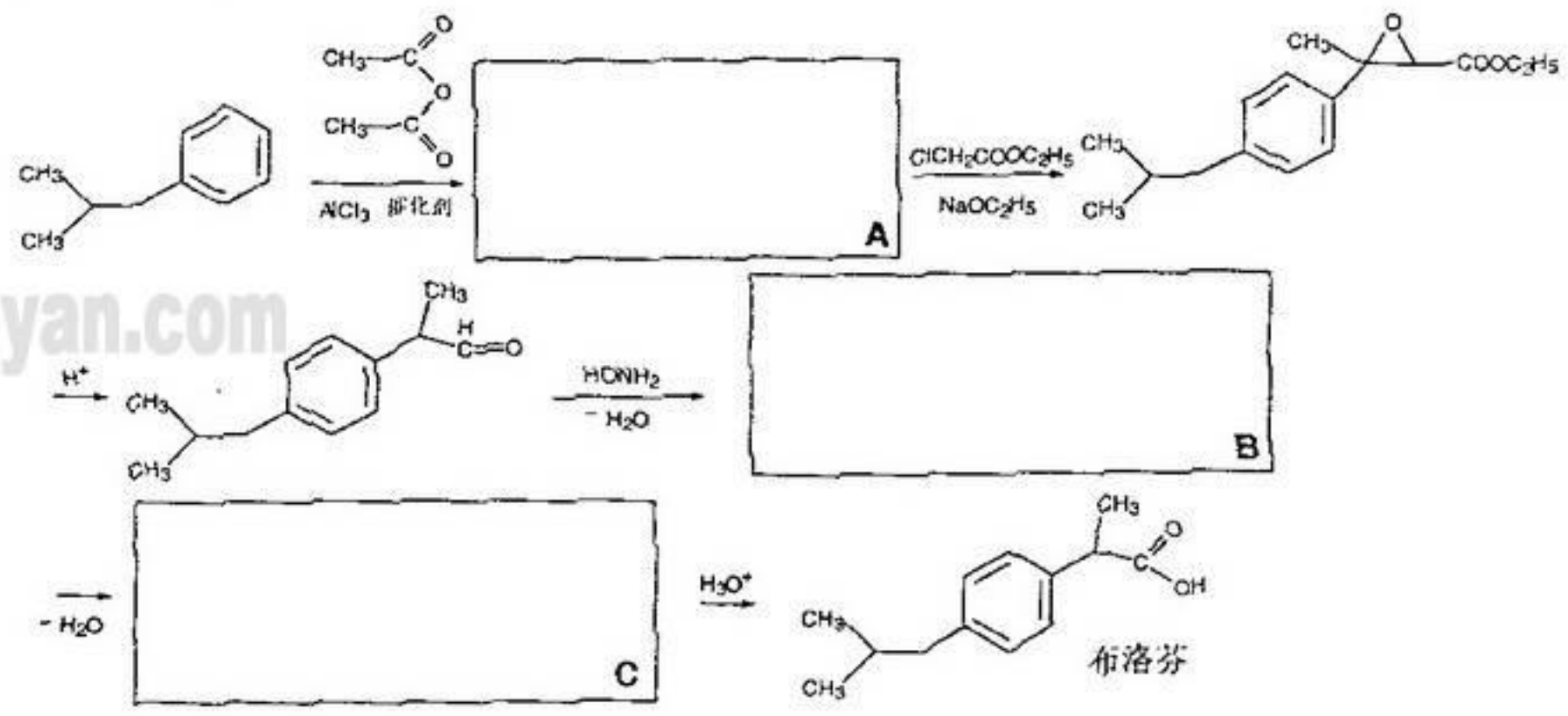
(2) 有下面反应



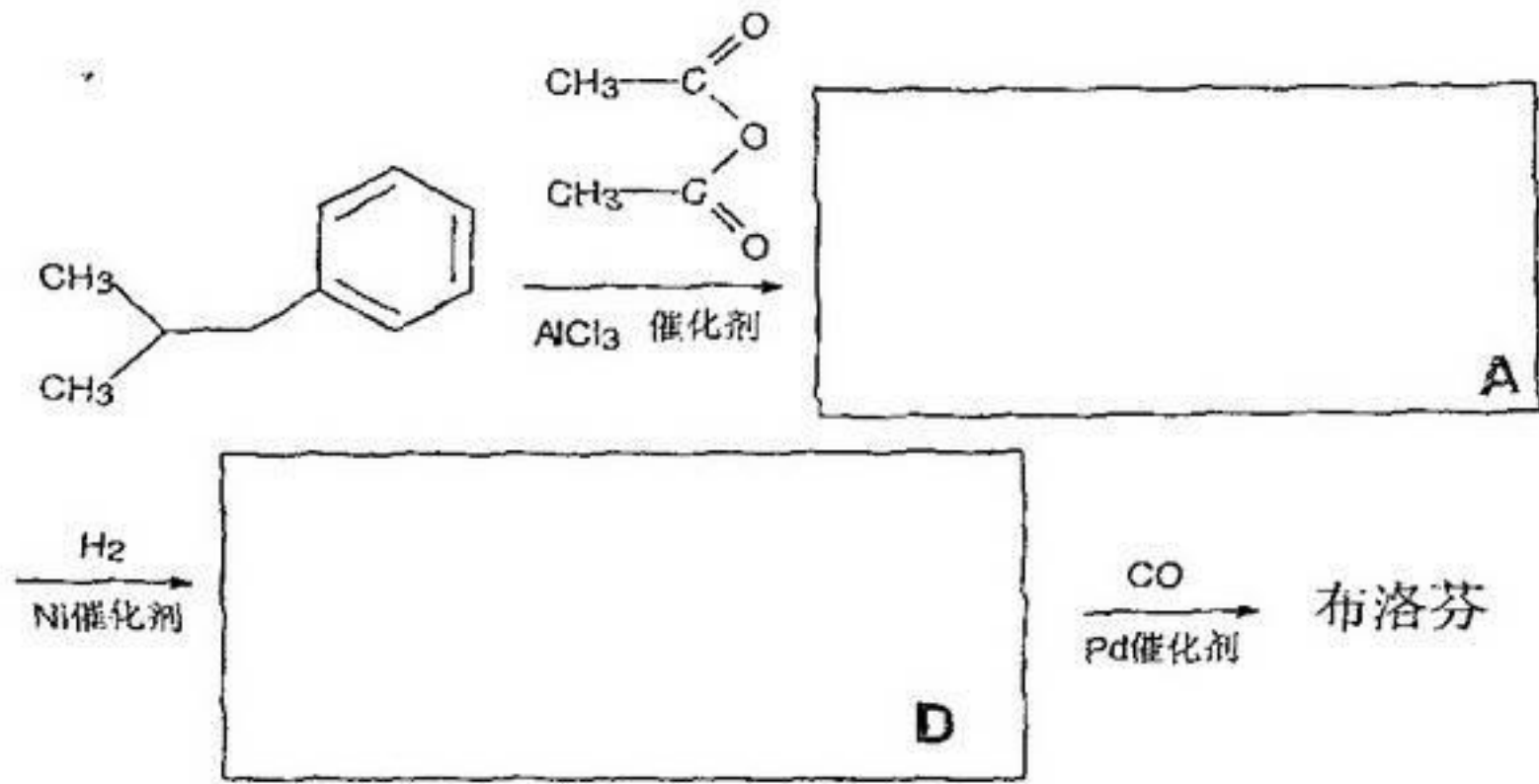
推测最终产物的构型是 R 还是 S? 写出反应机理。

三. 完成下列反应(8 分)

1997 年 BHC 公司因改进常用药布洛芬的合成路线获得美国绿色化学挑战奖:
旧合成路线:

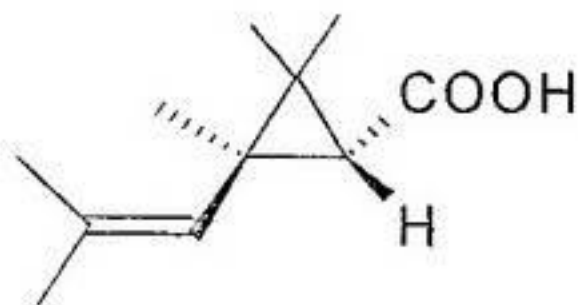


新合成路线:



四. 结构题 (32 分)

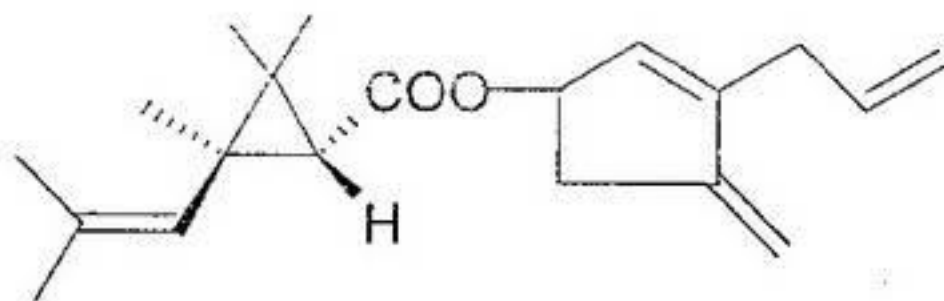
1. 除虫菊酸是一种单萜酸, 结构上是环丙烷上含有反式的取代基, 其结构见下图:



(1) 请判断除虫菊酸有无旋光活性? 说明理由。(2 分)

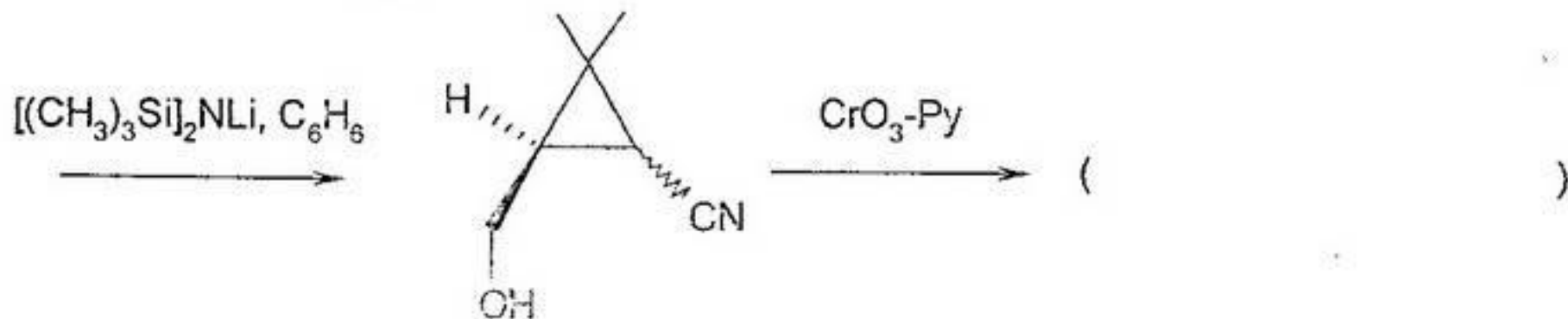
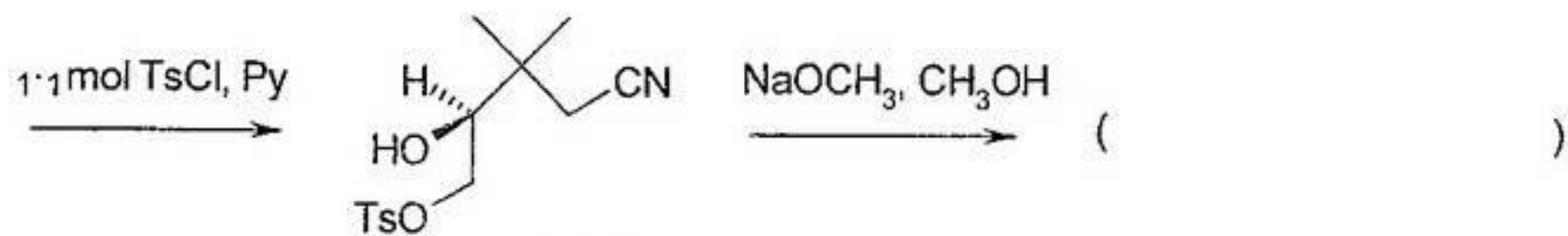
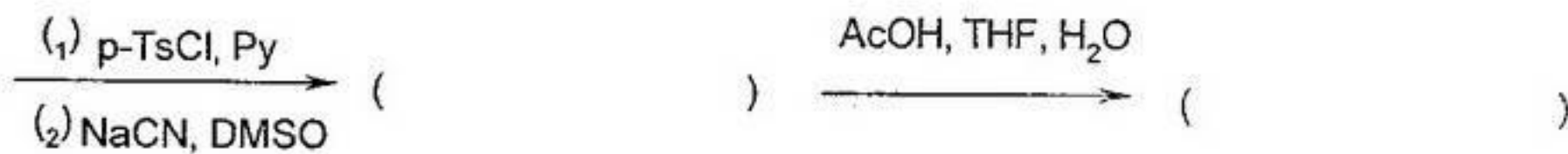
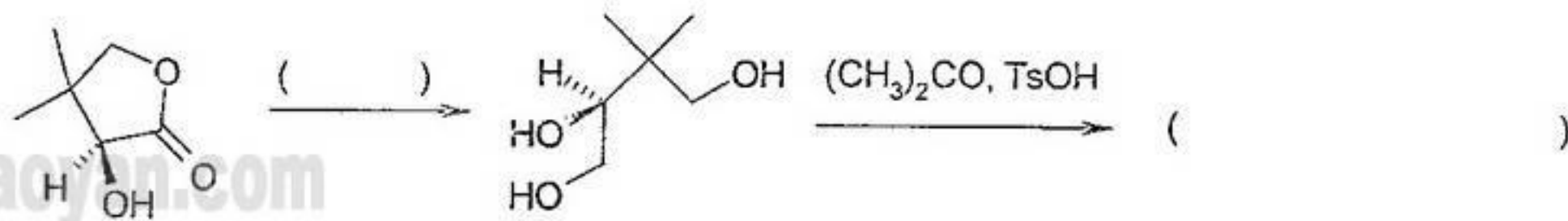
(2) 在除虫菊酸中有几个不对称碳原子? 并用 R/S 命名法命名不对称碳原子的构型。(2 分)

除虫菊酸的酯类对害虫击到力强, 使用安全。目前市场上销售的是这类化合物的类似物, 如丙烯拟除虫菊酯:



(3) 写出丙烯拟虫菊酸酯的立体异构体? (4 分)

(4) 合成丙烯拟除虫菊酯的关键在于合成除虫菊酸, 下面是一条除虫菊酸的合成路线, 请完成下列合成反应的产物和反应条件(每空 2 分)。



除虫菊酸

反应中 TsOH=对甲苯磺酸, TsCl=对甲苯磺酰氯, Py=吡啶

(5)在合成除虫菊酸的过程中,用到 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{Li}$, C_6H_6 试剂,请问 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{Li}$ 在该反应中的作用是什么? 如果将 C_6H_6 换成乙醇, 请你推测该反应能完成吗? 为什么? (2分)

2. 图 1 所示结构分子在过渡金属 Pd 配合物的催化下加氢, 问可能产生的立体异构有几种? (8分)

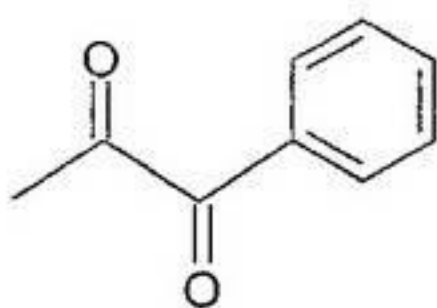


图 1

五. 选择题 (40 分)

1. 非理想气体在绝热条件下, 向真空膨胀后, 下述答案中不正确的是 ()

- (A) $Q=0$ (B) $\Delta U=0$ (C) $W=0$ (D) $\Delta H=0$

2. 斜方硫的燃烧热等于 ()

- (A) $\text{SO}_2(\text{g})$ 的生成热 (B) $\text{SO}_3(\text{g})$ 的生成热
(C) 单斜硫的燃烧热 (D) 零

3. 已知气相反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 是放热反应, 当反应已达平衡时, 可采用下列哪组方法, 使平衡向右移动? ()

- (A) 降温 and 减压 (B) 升温 and 增压 (C) 升温 and 减压 (D) 降温 and 增压

4. 某反应的反应物消耗一半的时间正好是反应物消耗 $1/4$ 的时间的 2 倍, 则该反应的级数是: ()

- (A) 0.5 级 (B) 0 级 (C) 1 级 (D) 2 级

5. 某一反应在一定条件下最大转化率为 40%, 在同样条件下, 当加入催化剂后, 其转化率将: ()

- (A) 大于 40% (B) 小于 40% (C) 等于 40% (D) 不确定

6. 一定量的理想气体从同一初态分别经历等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态, 终态体积分别为 V_1, V_2 , 则: ()

- (A) $V_1 > V_2$ (B) $V_1 < V_2$ (C) $V_1 = V_2$ (D) 无法确定

7. $\Delta H = Q_p$, 此式适用于下列那个过程: ()

- (A) 理想气体从 101325 Pa 反抗恒定的外压 101325 Pa 膨胀到 101325 Pa
(B) 0°C , 101325 Pa 下冰融化成水 (C) 电解 CuSO_4 水溶液
(D) 气体从 (298 K, 101325 Pa) 可逆变化到 (373 K, 101325 Pa)

8. 对二组分体系, 平衡时最多能有几相共存 ()

- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5

9. 用补偿法（对消法）测定可逆电池的电动势时，主要为了：（ ）
- (A) 消除电极上的副反应 (B) 减少标准电池的损耗
(C) 在可逆情况下测定电池电动势 (D) 简便易行
10. 选出下列参数中属于强度性质的量：（ ）
- (A) 摩尔体积 V_m ; (B) 热容量 C_p ; (C) 体积 V ; (D) 质量 m 。
11. 1-1 型电解质溶液的摩尔电导率可以看作是正负离子的摩尔电导率之和,这一规律只适用于：（ ）
- (A) 强电解质 (B) 弱电解质 (C) 无限稀释电解质溶液 (D) 摩尔浓度为 1 的溶液
12. 对于物理吸附的描述中，哪一条是不正确的？（ ）
- (A) 吸附力来源于范德华力，其吸附一般不具有选择性 (B) 吸附热较小
(C) 吸附层可以是单分子层或多分子层 (D) 吸附速度较小
13. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下，标准平衡常数为 0.25，那么，在此条件下，氨的合成反应 $(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的标准平衡常数为：（ ）
- (A) 4 (B) 0.5 (C) 2 (D) 1
14. 下列反应存在于同一系统中，气体都是理想气体：（ ）
- (1) $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$; $K_p(1)$
(2) $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$; $K_p(2)$
(3) $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$; $K_p(3)$
- 则它们的压力平衡常数间的关系是
- (A) $K_p(1) = 2[K_p(3) + K_p(2)]$; (B) $K_p(1) = 2[K_p(3)/K_p(2)]$;
(C) $K_p(1) = [K_p(3)/K_p(2)]^{1/2}$; (D) $K_p(1) = [K_p(3)/K_p(2)]^2$
15. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 在恒温恒压下进行，当加入某种催化剂，该反应速度明显加快，不存在催化剂时，反应的平衡常数为 K ，活化能为 E ，存在催化剂时，反应的平衡常数为 K' ，活化能为 E' ，则存在下面的关系（ ）
- (A) $K' = K, E' = E$ (B) $K' < K, E' > E$
(C) $K' = K, E' < E$ (D) $K' < K, E' < E$
16. 某反应的速度常数为 0.462 分^{-1} ，其初始浓度为 0.1 mol/L ，反应的半衰期为（ ）
- (A) 1.5 分 (B) 21.6 分 (C) 0.108 分 (D) 3 分
17. 某电池电池反应可写成：
- (a) $\text{H}_2(\text{g}) = 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(b) $2\text{H}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 用 E_a 、 E_b 表示反应的电动势， K_a 、 K_b 表示相应反应的平衡常数，则有（ ）
- (A) $E_a = E_b, K_a = K_b$ (B) $E_a \neq E_b, K_a = K_b$
(C) $E_a = E_b, K_a \neq K_b$ (D) $E_a \neq E_b, K_a \neq K_b$

18. 电池 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (0.02\text{m}, \gamma_{\pm} = 0.298) || \text{CuSO}_4 (0.5\text{m}, \gamma_{\pm} = 0.062) | \text{Cu}$ 在 298K 时的电动势与浓度关系是 ()
- (A) $E = E^{\ominus} + 0.0592/2 \lg[(0.298 \times 0.02)/(0.062 \times 0.5)]$
 (B) $E = E^{\ominus} - 0.0592/2 \lg[(0.298 \times 0.02)/(0.062 \times 0.5)]$
 (C) $E = E^{\ominus} + 0.0592 \lg[(0.298 \times 0.02)/(0.062 \times 0.5)]$
 (D) $E = E^{\ominus} - 0.0592 \lg[(0.298 \times 0.02)/(0.062 \times 0.5)]$
19. A、B 两种理想气体在绝热刚性容器中种进行化学反应后, 体系温度升高, 压力增大, 其热力学能和焓的变化为 ()
- (A) $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ (B) $\Delta U > 0, \Delta H > 0$
 (C) $\Delta U = 0, \Delta H \neq 0$ (D) $\Delta U < 0, \Delta H < 0$
20. 电极 $\text{AgNO}_3(m_1)|\text{Ag(s)}$ 与 $\text{ZnCl}_2(m_2)|\text{Zn(s)}$ 组成电池时, 可作为盐桥盐的是: ()
- (A) KCl (B) NaCl (C) NH_4Cl (D) KNO_3

六. 计算题 (30 分)

1. 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^{\ominus}) | \text{待测 pH 溶液} || \text{甘汞电极}$, 298 K 时测得电池电动势 $E = 0.664 \text{ V}$, 试计算待测溶液的 pH 值。已知 25℃ 时甘汞电极的 $\phi = 0.2801 \text{ V}$ 。
2. 某一级反应 $\text{M} \rightarrow \text{N}$ 在一定温度范围内, 其速度常数与温度(K)的关系为 $\lg k = -4000/T + 7.0$ (k 的量纲为 min^{-1})。求
- (1) 反应的表观活化能与指前因子 A 。
 (2) 若希望在 2 min 内 M 反应掉 65%, 反应温度应控制在多少度?
3. 在 298K 时, 某水溶液含 CaCl_2 的浓度为 $0.002 \text{ mol kg}^{-1}$, 含 LaCl_3 的浓度为 $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$, 含 ZnSO_4 的浓度为 $0.002 \text{ mol kg}^{-1}$ 。试用德拜-休克尔公式求算 CaCl_2 的离子平均活度系数。

七. 证明题 (5 分)

证明:
$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$